

MINISTERIE VAN LANDBOUW  
BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK  
PROEFSTATION VOOR ZEEVISSERIJ

---

## Zoutdoseringstechnieken (I)

MINISTERIE van LANDBOUW  
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek  
PROEFSTATION VOOR ZEEVISSERIJ

Directeur : P. HOVART.

=====

Nr. 2.

ZOUTDOSERINGSTECHNIEKEN

(I) De pCl methode

W. D E S C H A C H T.

=====

Bij de studie van een aantal industriële technieken voor de transformatie van verse vis tot half- of volkonserven dient rekening gehouden te worden met de zoutconcentratie. Kwantitatief is deze verbinding belangrijk met het oog op het verlengen van de houdbaarheid van het produkt en verder omwille van de typische smaken bij de verschillende afgewerkte produkten, waaraan door een geschikt zoutgehalte wordt bijgedragen. Voor een gegeven soort grondstof wordt de opgenomen hoeveelheid zout bepaald door de temperatuur - duur - concentratie combinatie. Onder een gegeven soort grondstof dient echter verstaan te worden vis met niet al te grote variaties in afmetingen en met nagenoeg dezelfde chemische samenstelling.

Ofschoon een gewichtstriage mogelijk geworden is, zal wel geen enkel bedrijf binnen afzienbare tijd in de gelegenheid gesteld worden om een voldoende betrouwbaar overzicht te verkrijgen van de chemisch belangrijke verschillen die er binnen één en dezelfde partij grondstof kunnen optreden. De temperatuur - duur - concentratie voorwaarden kunnen dan ook maar benaderend vastgesteld worden onder "pilot-plant" omstandigheden en ofschoon gehoopt wordt op richting gevende resultaten, kan momenteel nog niet gedacht worden aan een automatische pekelsysteem dat werkt in functie van de grondstof.

De drie verschillende factoren temperatuur, tijd en concentratie kunnen onder controle genomen worden, maar gezien dit

niet tot de zekerheid leidt inzake de opgenomen hoeveelheid zout, kan momenteel vooropgesteld worden dat de beste resultaten bereikt zullen worden door de controle op het zoutgehalte van de gebruikte pekels. Daartoe is evenwel een analysetechniek vereist, die onder industriële voorwaarden aangewend kan worden.

# 1. De keuze van de analyse methode.

Wanneer geschikt personeel en een goed uitgerust laboratorium ter beschikking staan kan iedere chemische of fysico-chemische techniek toegepast worden. De klassieke methoden, zoals de titratie naar Volhard (1), de titratie naar Mohr (2) en de titratie met mercurinitraat (3) laten toe om nauwkeurige gegevens omtrent de chloriden gehalten te verkrijgen. De kleinere bedrijven beschikken echter over geen voldoende goed getraind personeel dat dergelijke trage en omslachtige methoden kan uitvoeren. Veel-  
eer dient gezocht te worden naar snelle, zo mogelijk kontinu werkwijze waarbij de apparatuur de aflezing toelaat van het zoutgehalte.

Een instrumentele methode, die onder laboratorium voorwaarden zeer goede resultaten kan opleveren, berust op het meten van de geleidbaarheid van de oplossingen. In water oplosbare zouten ondergaan het verschijnsel van de dissociatie waarbij positief en negatief elektrisch geladen deeltjes ontstaan. De geleidbaarheid van water wordt hierdoor zeer sterk verhoogd en uit de meting kan het zoutgehalte afgeleid worden op voorwaarde dat de temperatuur genoteerd wordt, dat de pH van de oplossing gekend is en dat de samenstelling van de opgeloste zouten aan geen variaties onderhevig is. Dergelijke techniek werd door Fletcher (4) aangewend voor het onderzoek van zeewater. Het is evenwel duidelijk dat deze methode niet specifiek is en bij de analyse van pekels sterk gestoord zal worden door de veranderingen in de waterstofionen concentratie gedurende het pekelen, door de schommelingen van de temperatuur en van de samenstelling van het zout en door het in oplossing komen van aminozuren, oplosbare eiwitfrakties, vetten en zo meer, waardoor het geleidend vermogen beïnvloed wordt.

Uiteraard is het steeds gewenst, maar niet altijd mogelijk, om een specifieke techniek aan te wenden. In het geval van opgeloste zouten dient dan rekening gehouden te worden met de verschillende delen waarin dit zout opgebouwd is. Het gewone keukenzout dissocieert tot natriumionen en tot chloorionen. Iedere techniek die steunt op de dosering van de chloorionen zal slechts een juiste concentratie bepaling toelaten van het keukenzout in oplossingen waarin geen andere chloriden voorhanden zijn. Technieken die toelaten het gehalte aan natriumionen vast te stellen zullen slechts dan een behoorlijke analyse van het keukenzout toelaten wanneer geen andere natriumhoudende zouten in de oplossing voorkomen.

Met uitzondering van de geleidbaarheidsmeting steunen alle tot nu toe opgesomde technieken echter op de vaststelling van het chloorionengehalte.

Door Kolthoff (5) en door Strivens (6) worden enkele onderzoeken gerefereerd waarin het chloridengehalte met een instrumentele techniek vastgesteld werd. In deze onderzoeken werd met behulp van de potentiometrie geprobeerd om oplossingen met een lage concentratie aan natriumchloride te analyseren. Daar dergelijke methode tegemoet komt aan de gestelde eisen van specificiteit, eenvoudigheid van uitvoering en zelfs toelaat om continu en registrerend te werken werd een onderzoek ingesteld naar de mogelijkheden van deze techniek om oplossingen met een hoge concentratie te analyseren.

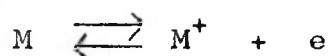
## 2. Inleiding tot de pCl techniek.

Wanneer een metalen staaf ondergedompeld wordt in een oplossing van een zout van dit metaal dan ontstaat er tussen de staaf en de oplossing een potentiaalverschil. De grootte van dit potentiaalverschil  $E$  wordt gegeven door de vergelijking van Nernst :

$$E = E_0 + (RT/n F) \cdot \ln C$$

waarin  $E_0$  de standaardpotentialaal van het desbetreffende metaal voorstelt,  $R$  de universele gaskonstante,  $T$  de absolute temperatuur,  $n$  het aantal elektronen dat uitgewisseld wordt,  $F$  de equivalentele lading en  $\ln C$  het natuurlijk logaritme van de concentratie van het metaalion in de oplossing. Wanneer er rekening gehouden wordt met de diverse getalwaarden dan wordt  $RT/F$  bij  $20^\circ \text{C}$  en bij gebruik van het gewone logaritme van de concentratie gelijk aan  $[(8,32 \times 293) / 96.500] 2,303 = 0,0581$ .

Uitgaande van de vergelijking van Nernst wordt bij een welbepaalde temperatuur de potentialaal bepaald door een stofkonstante, de  $E_0$  waarde, door het aantal uitgewisselde elektronen,  $n$ , en door de concentratie aan het metaalion in de oplossing. Dit kan het gemakkelijkst verklaard worden door te vertrekken van het standpunt dat geen enkele stof volkomen onoplosbaar is. Bij het indompelen van de metaalelektrode gaan de metaalatomen aan die oplossingsdrang trachten te voldoen, maar zij kunnen slechts overgaan in de oplossing mits achterlating van één of meerdere elektronen op de metaalstaaf. De reactievergelijking kan dus als volgt voorgesteld worden :



Hierin stelt  $M$  het metaalatoom voor,  $M^+$  het metaalion en  $e$  een elektron. Dergelijk reactieschema is een typische redoxreactie. Bij metalen die een grote elektronenaffiniteit bezitten, zullen de metaalionen uit de oplossing zeer gemakkelijk de losse elektronen uit de metaalstructuur binden en als metaalatomen uit de oplossing verdwijnen. Hierbij laadt de elektrode zich positief op ten aanzien van de oplossing. Anderzijds zullen metaalatomen van metalen met een geringe elektronenaffiniteit gemakkelijk hun elektronen afsplitsen en onder de vorm van ionen in oplossing gaan. In dit geval laadt de elektrode zich negatief op ten aanzien van de vloeistof.

Zoals bij ieder oplossingsfenomeen dient hier ook rekening gehouden te worden met een ionenprodukt, dit is het

produkt van de concentratie aan metaalionen met de concentratie aan elektronen. Wanneer dit produkt laag is in vergelijking met het oplosbaarheidsprodukt, dan is de oplossingsdrang groot. Het ionenprodukt wordt echter in eerste instantie bepaald door de originele concentratie aan metaalionen in de oplossing. Voor een metaal dat weinig edel is en dus gemakkelijk elektronen afstaat zal de oplossingsdrang volledig afhankelijk zijn van de aanvangskoncentratie aan metaalionen in de oplossing. Bij een edel metaal zou een zuivere oplossing ten aanzien van het evenwicht metaalatomen  $\rightleftharpoons$  metaalionen + elektronen als oververzadigd kunnen beschouwd worden. Van zodra de elektrode ondergedompeld wordt in de vloeistof worden als het ware de nodige kristallisatiekernen toegevoerd, waarmee het neerslaan van het metaal een aanvang neemt.

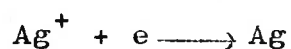
Het oplossen of het neerslaan kan echter niet onbeperkt doorgaan. Door het oplossen verkrijgt de elektrode immers een negatieve lading. Naarmate deze lading groter wordt, wordt het enerzijds moeilijker voor de positieve metaalionen om te ontsnappen aan de elektrodeoppervlakte en worden anderzijds meer en meer metaalionen uit de omringende vloeistof aangetrokken door de negatieve pool. Hierdoor stijgt het ionenprodukt in de grenslaag elektrode/vloeistof snel boven de waarde van het oplosbaarheidsprodukt zodat een evenwichtstoestand ingesteld wordt. Ook hier zal de originele concentratie aan metaalionen in belangrijker mate tussenkomen. Bij het tot stand komen van dit evenwicht stelt zich dan ook een bepaald verschil in potentiaal in tussen de elektrode en de vloeistof.

Bij het neerslaan van metaalionen uit de oplossing laadt de staaf zich positief op. Daar gelijknamige ladingen elkander afstoten, wordt het enerzijds moeilijker voor de metaalionen om door te dringen tot het grensvlak en zal anderzijds de toenemende positieve lading de metaalionen verdrijven uit de onmiddellijke nabijheid van de elektrode. Het oplosbaarheidsprodukt wordt bij een voldoende sterkte van de positieve lading niet meer overtroffen door het ionenprodukt, zodat het oplossen



een aanvang kan nemen.

Ofschoon de hierboven gegeven uitleg uitsluitend steunt op het gedrag van primaire elektroden gelden precies dezelfde vaststellingen voor elektrodes van de tweede orde, dit zijn elektrodes die gevormd worden door een metaal in kontakt met een van zijn weinig oplosbare zouten. Het typische voorbeeld hiervan is de zilver - zilverchloride elektrode waarvoor de grensvlak verschijnsels als volgt kunnen weergegeven worden :



Dergelijke elektrode blijkt op grond van thermodynamische beschouwingen equivalent te zijn aan een chloorelektrode ( $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ), zodat onder precies dezelfde voorwaarden gewerkt kan worden als bij een pH meting met behulp van de waterstof-elektrode ( $\text{H}_2/\text{H}^+$ ).

Het begrip pH werd voor het eerst door Sørensen gedefinieerd als zijnde de negatieve logaritme van de concentratie aan waterstofionen in een oplossing. Naderhand is gebleken dat voor nauwkeurige bepalingen veeleer rekening dient gehouden te worden met de aktiviteit van het ion dan met de absolute concentratie. De pCl kan dan ook op dezelfde wijze bepaald worden als :

$$\text{pCl} = - \log m (\text{Cl}^-) \gamma_{\pm}$$

waarin voor ( $\text{Cl}^-$ ) de molalkoncentratie voorstelt aan chloride-ionen en  
 en  
 tratie.



Deze theoretische pCl waarde kan dan vergeleken worden met de experimentele pCl waarde die afgeleid kan worden met behulp van de vergelijking van Nernst uit de meting van het potentiaalverschil tussen de referentie elektrode en de meet-elektrode, waaruit volgt dat :

$$pCl = (E - E_0) / (2.303 RT/F)$$

of wanneer de metingen doorgevoerd worden bij 20° C

$$pCl = (E - E_0) / 0,058$$

Door gebruik te maken van een speciale meetopstelling, die verder besproken wordt, kunnen die berekeningen zelfs uitgeschakeld worden.

Dit verslag bevat de gegevens die bekomen werden met behulp van de potentiometrische chloriden doseringen op oplossingen met een hoge concentratie aan zout.

### 3. Apparatuur en meettechniek.

De metingen werden uitgevoerd met een pH meter Radiometer 22 uitgerust met een Scale Expander. Een elektrode P501 werd gebruikt als indikator elektrode, terwijl een verzadigde kalomel elektrode, type K 401, of een verzadigde mercuri-mercuro-sulfaat elektrode, type K 601, als referentie elektrode werd aangewend.

De metingen werden uitgevoerd bij temperaturen begrepen tussen 15 en 20° C. De elektrodes werden driemaal gespoeld met gedeïoniseerd water. Het overtollige aanklevende water werd weggenomen met behulp van een filterpapiertje. De elektrodes werden driemaal gespoeld met de te meten oplossing en werden vervolgens in deze oplossing ondergedompeld. De aflezingen gebeurden na een indompelduur van nul, vijf en tien minuten.

De pCl waarde kan onrechtstreeks afgeleid worden uit de pH meter aanduiding, wanneer voor de  $pCl = 0,00$  een welbepaalde schaal aanduiding gekozen wordt. Het elektrisch nulpunt van de Radiometer 22 valt bij de pH aanduiding 6,00, maar er bestaat een instelmogelijkheid van - tot + 1,40 pH eenheden. Bij deze onderzoeken werd voor de pCl waarde nul de pH aanduiding 7,00 gebruikt. De pCl waarde volgt dan uit de betrekking :

$$pCl = 7,00 - \text{pH meter aflezing.}$$

Te noteren valt dat de pH meter ook als mV meter kan aangewend worden. Met het gebruikte apparaat kan de afleesnauwkeurigheid zelfs groter gemaakt worden met de mV meter opstelling.

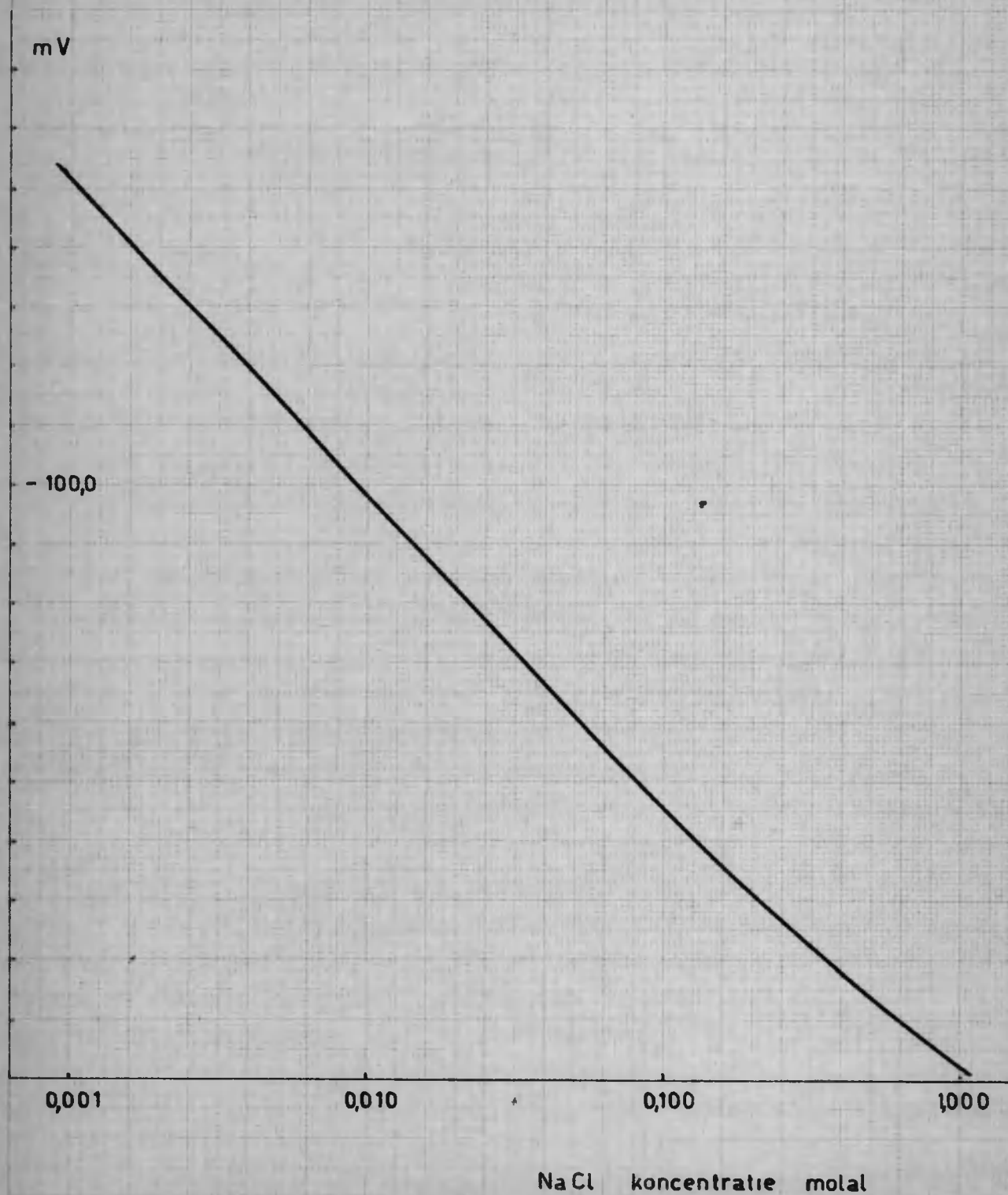
#### 4. Resultaten en Discussie.

##### 4.1 Overeenkomst tussen de theoretische en de experimentele pCl waarden.

De onderzochte oplossingen worden opgemaakt met behulp van voorafgaandelijk bij 150° C gedroogd natriumchloride p.a. en gedeïoniseerd water. De concentraties waren 0,001, 0,010, en 0,100 en 1,000 molal. De 0,001 molal oplossing werd als standaard aangewend en de pH schaal aanduiding werd ingesteld op de theoretische waarde van 7,000 - 3,016.

De theoretische pCl waarden werden berekend met  $\chi_{\pm}$  waarden uit het handboek van Meitens (7). Er werden vijf reeksen waarnemingen verricht en de bekomen gemiddelde pCl waarden, na een indompelduur van tien minuten, werden samengevat in tabel 1.

FIGUUR 1 pCl meting



Tabel 1. - Overeenkomst tussen de theoretische pCl waarden en de experimentele waarden bekomen bij het onderzoek van natriumchloride oplossingen met behulp van de verzadigde kalomel elektrode als referentie.

Koncentratie (molal)	Theoretische pCl	Experimentele pCl (n = 5)
0,001	3,016	3,016 (Standaard)
0,010	2,047	2,082
0,100	1,109	1,182
1,000	0,182	0,323

Aan de hand van deze resultaten blijkt duidelijk dat er een afwijking bestaat tussen de theoretische en experimentele pCl waarden. Die waargenomen verschillen dienen grotendeels toegeschreven te worden aan de karakteristieken van de referentie elektrode. Volgens Meitens (8) kan de potentiaal van de verzadigde kalomel elektrode aan schommelingen van meerdere mV onderhevig zijn.

Dezelfde oplossingen werden onderzocht met behulp van de mV opstelling. De bekomen resultaten werden grafisch voorgesteld in figuur 1.

Uit deze figuur valt gemakkelijk af te leiden, dat de semi-logarithmische betrekking tussen de potentiaal in mV en de concentratie aan natriumchloride verloren gaat in het concentratie gebied van 0,1 tot 1,0 molal. Daar zowel hoge als lage concentraties aangetroffen worden bij de studies over de invloed van het zout in de visverwerkende bedrijven, dienden proeven uitgevoerd te worden in beide concentratiegebieden.

#### 4.2 Aanzuurtechniek.

-----

Volgens een Beckman (9) publikatie is het, omwille van de eigenschappen die inherend zijn aan de zilver-zilver-chloride elektrode, noodzakelijk de metingen uit te voeren op oplossingen met een pH waarde lager dan 6,0.

De waterige natriumchloride oplossingen vertonen een pH van 5,2 tot 5,5, zodat zuivere oplossingen zonder meer geanalyseerd kunnen worden. Voor oplossingen met een te hoge pH waarde dient nagegaan te worden welke aanzuurtechniek toegepast kan worden. Er moet in dit verband rekening gehouden worden met de analyse van sterk gekoncentreerde oplossingen. Gewoon volumetrisch werk is hierbij uitgesloten, zodat het aanzuren moet gebeuren zonder merkbare verdunningsfout. De invloed van het toevoegen van kleine hoeveelheden zwavelzuur op de nauwkeurigheid van de analyse werd daarom nagegaan.

Zoutoplossingen van 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 en 25,0 g voorafgaandelijk bij 150° C gedroogd natriumchloride p.a. per 100 g oplossing werden klaargemaakt met behulp van gedeïoniseerd water. Aan ongeveer 50 ml van deze oplossingen werd één druppel gekoncentreerd zwavelzuur p.a. toegevoegd. Na goed mengen werden deze monsters onderzocht met behulp van een K 401 referentie elektrode. De aflezing gebeurde na tien minuten op de pH schaal en de bekomen resultaten worden vermeld in tabel 2.

Tabel 2. - Invloed van het aanzuren door toevoeging van één druppel zwavelzuur/50 ml oplossing.

Koncentratie g/100 g oplossing	pH aanduiding			
	zonder (n = 5)	met zwavelzuur (n = 6)	som	gemiddelde
5,0	6,669	6,674	13,343	6,6715
10,0	6,927	6,931	13,858	6,9290
15,0	7,075	7,078	14,153	7,0765
20,0	7,201	7,204	14,405	7,2025
25,0	7,307	7,330	14,637	7,3185
Som	35,179	35,217	70,396	
Gemiddelde	7,0358	7,0434		7,03960

De in tabel 2 opgenomen resultaten werden in een variantieanalyse betrokken. Hierbij werd een F waarde van 3,448 gevonden. Daar de theoretische waarden voor F met 1 en 7 vrijheidsgraden en met 5 % en 1 % overschrijdingskans respectievelijk 5,5914 en 12,246 bedragen, kan op grond van de uitgevoerde proeven niet tot een verschil in nauwkeurigheid besloten worden tussen de analyses met en deze zonder aanzuring.

#### 4.3 Keuze referentie elektrode.

-----

Theoretisch zal een mercuri-mercurosulfaat elektrode verkozen worden boven een verzadigde kalomel elektrode. Bij het gebruik van laatst genoemde elektrode veroorzaakt het uitleken van de elektroliet oplossing een voortdurende toename in concentratie aan het te meten ion. Ongetwijfeld speelt dit een belangrijke rol bij het onderzoek van uiterst verdunde oplossingen, maar er mag verondersteld worden dat bij de analyse van minder verdunde oplossingen de invloed van dit verschijnsel te verwaar-

lozen is. In tabel 3 worden de individuele resultaten weergegeven van metingen uitgevoerd met de twee verschillende elektrodes op een oplossing van 20,0 g natriumchloride per 100 g oplossing. De indompelduur bedroeg tien minuten.

Tabel 3. - Individuele spanningen in mV gevonden bij de analyse van een oplossing van 20,0 g NaCl/100 g oplossing bij gebruik van een mercuri-mercurosulfaat en een verzadigde kalomel referentie elektrode.

Mercuri-Mercurosulfaat elektrode			Verzadigde kalomel elektrode			
417,4	420,5	420,1	30,2	31,0	31,2	31,2
417,1	417,7		31,5	31,0	31,2	
418,4	419,0		31,1	30,5	31,9	
419,9	416,6		32,0	31,2	32,0	
418,0	416,9		31,1	31,6	32,2	
m = 11			n = 16			
Standaardafwijking 3,50 mV			Standaardafwijking 0,54 mV			

Deze resultaten tonen aan, dat de theoretisch te verkieszen referentie elektrode in de praktijk overtroffen wordt door de verzadigde kalomel elektrode. De F test wees uit, dat de spreiding van de bekomen resultaten wezenlijk kleiner is bij de aanwending van de verzadigde kalomel elektrode. De F waarde met 10 en 15 vrijheidsgraden bedraagt 63,31, waar de theoretische waarde met 5 % en 1 % overschrijdingskans respektievelijk 2,54 en 3,81 bedraagt.

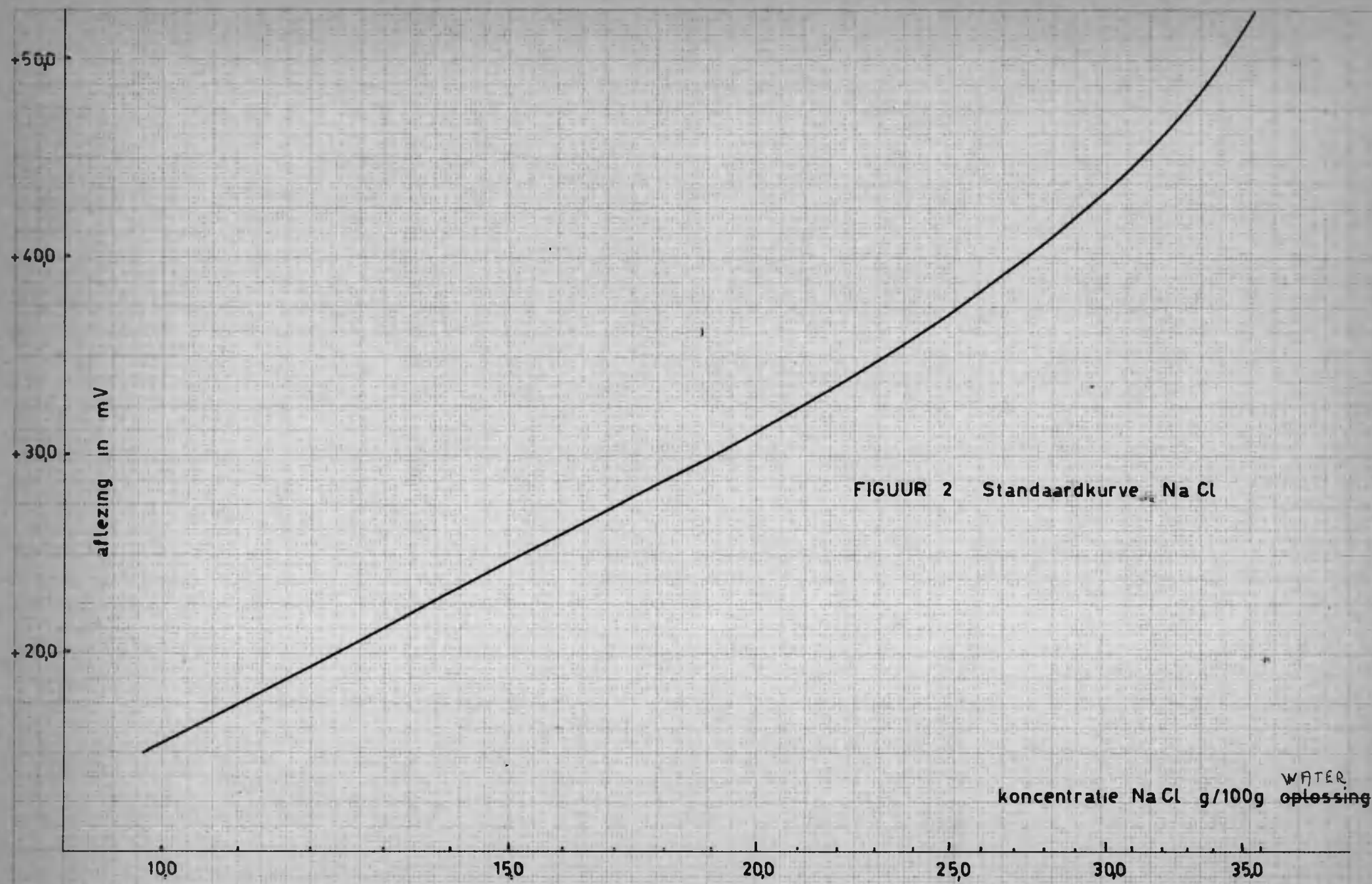


#### 4.4 Het verband tussen de aanduiding in mV en de concentratie aan natriumchloride.

Er werden twee verschillende gebieden getest. De te onderzoeken oplossingen werden gemaakt met behulp van gedeïoniseerd water en met voorafgaandelijk gedroogd natriumchloride p.a. De eerste reeks bevatte 10,0, 15,0, 20,0, 25,0 30,0 en 35,0 g natriumchloride per 100 g <sup>WATER</sup> oplossing. De tweede reeks bevatte 0,40, 1,00, 2,00, 4,00, 6,00, 8,00, 10,00, 15,00, 20,00, 25,00, en 30,00 g natriumchloride per liter. De oplossingen werden niet aangezuurd en de resultaten werden genoteerd na een indompelduur van tien minuten. Een samenvatting van de resultaten wordt in tabel 4 en 5 gevonden.

Tabel 4. - Betrekking tussen de potentiaal en de concentratie aan NaCl in het gebied van de hoge concentraties.

Koncentratie in g/100 g <sup>WATER</sup> oplossing	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
Gemiddelde aflezing in mV	+ 15,3	+ 24,4	+ 31,3	+ 37,3	+ 43,1	+ 49,1
Hoogste aflezing	+ 16,8	+ 25,1	+ 32,2	+ 38,1	+ 44,0	+ 50,0
Laagste aflezing	+ 14,1	+ 23,5	+ 30,2	+ 36,5	+ 42,1	+ 48,2
Standaardafwijk.	0,70	0,52	0,54	0,47	0,53	0,63
n	16	16	16	16	16	16



FIGUUR 2 Standaardkurve Na Cl

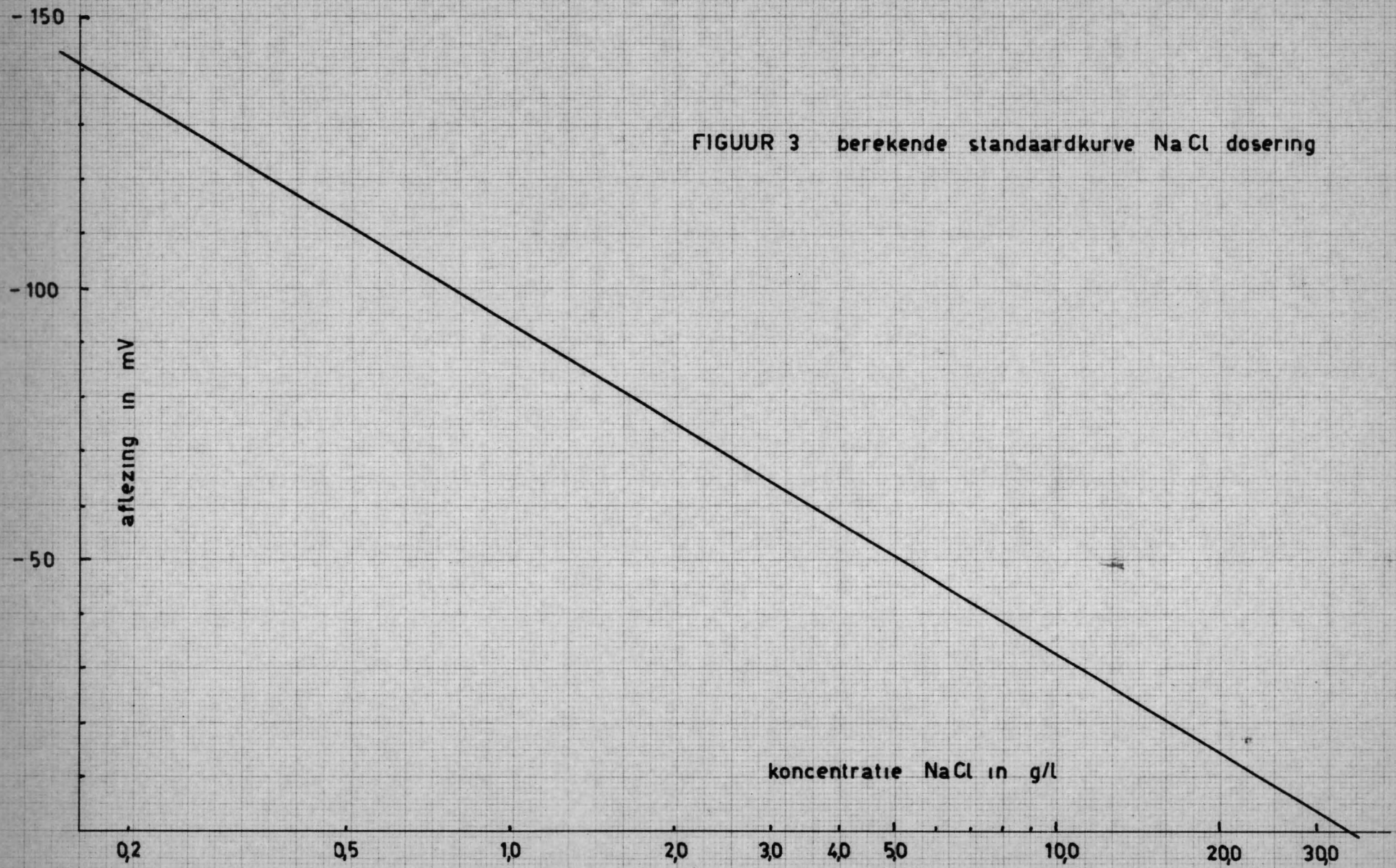
Tabel 5. - Betrekking tussen de potentiaal en de concentratie aan NaCl in het gebied van de lage concentraties.

Koncentratie in g/liter	Gemiddelde aflezing	Hoogste aflezing	Laagste aflezing	Standaard afwijking	n
0,40	- 102,9	- 106,0	- 100,0	2,35	16
1,00	- 83,3	- 85,5	- 81,2	1,27	16
2,00	- 68,3	- 69,2	- 66,0	0,94	16
4,00	- 53,4	- 54,0	- 52,1	0,56	16
6,00	- 44,5	- 45,0	- 43,5	0,21	16
8,00	- 38,2	- 39,0	- 37,1	0,57	16
10,00	- 31,1	- 33,0	- 29,4	0,85	16
15,00	- 24,2	- 25,0	- 23,2	0,53	16
20,00	- 18,3	- 19,0	- 17,6	0,43	16
25,00	- 13,9	- 15,1	- 13,0	0,47	16
30,00	- 9,0	- 10,0	- 8,1	0,74	16

Uit tabel 4 volgt duidelijk, dat in het gebied van de hoge concentraties een experimentele standaardkurve kan worden opgemaakt. De betrekking tussen de gemeten potentiaal en de concentraties aan natriumchloride uitgedrukt in g/100 g <sup>WATER</sup> oplossing wordt grafisch voorgesteld in figuur 2. De toepassing van de test van Bartlett op deze resultaten bracht aan het licht, dat een gekombineerde schatting van de standaardafwijking mogelijk was over het gehele meetgebied. De B waarde bedroeg 3,4414 waar de  $X^2$  waarde met 5 vrijheidsgraden en 5 % of 1 % overschrijdingskans respektievelijk gelijk is aan 11,0705 en 15,0863. De gekombineerde variantie bedraagt 0,322 en de gekombineerde standaardafwijking met 90 vrijheidsgraden wordt gelijk aan 0,568 mV. Wanneer de analyses in dubbel uitgevoerd worden, dan kan tot een verschil in samenstelling besloten worden op basis van 95 % betrouwbaarheid voor een afleesverschil van :

$$1,99 \leq \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{0,568}$$

FIGUUR 3 berekende standaardkurve NaCl dosering



hetzij voor een verschil tussen  $\bar{X}_1$  en  $\bar{X}_2$  van 1,13 mV. Wanneer deze waarde vergeleken wordt met de standaardkurve uit figuur 2 dan blijkt dit overeen te stemmen met een verschil in samenstelling begrepen tussen 3 en 5,5 %.

De resultaten van de analyse uitgevoerd op oplossingen met een lage concentratie worden weergegeven in tabel 5. Het verband tussen de potentiaal en de concentratie aan natriumchloride in g/liter blijkt beschreven te worden door een rechte op semi-logaritmisch papier. De best aangepaste lijn door de experimentele punten wordt weergegeven door de vergelijking :

$$y = - 233,40 + 50,08 X'$$

waarin  $y$  de spanning in mV voorstelt en  $X'$  het logaritme is van de concentratie aan natriumchloride in mg/liter uitgedrukt. Deze berekende rechte wordt grafisch voorgesteld in figuur 3.

Wanneer de test van Bartlett toegepast wordt op de resultaten die vermeld zijn in tabel 5, dan wordt door een waarde gevonden van 135,69756, waar de  $X^2$  waarde met 10 vrijheidsgraden en met 5 % of 1 % overschrijdingskans gelijk is aan 18,3070 of 23,2093. Het is dan ook niet mogelijk om over het gehele meetgebied een gekombineerde standaardafwijking te bepalen.

Met behulp van de Hartley test werd nagegaan welke waarnemingsreeksen een afwijkende nauwkeurigheid vertoonden. De resultaten hiervan werden samengevat in tabel 6. Voor de concentraties 0,4 en 1,0 g/liter bleek de variantie exceptioneel hoog in vergelijking met de variantie van de overige waarnemingsreeksen. Rekening houdend met het semi-logaritmisch verband tussen de concentratie en de potentiaal lijkt dit geen abnormale vaststelling. Voor de concentratie van 6,0 g/liter ligt de variantie blijkbaar abnormaal laag. Slechts het toeval kan hiervoor verantwoordelijk gesteld worden. Een gekombineerde variantie kan dan ook berekend



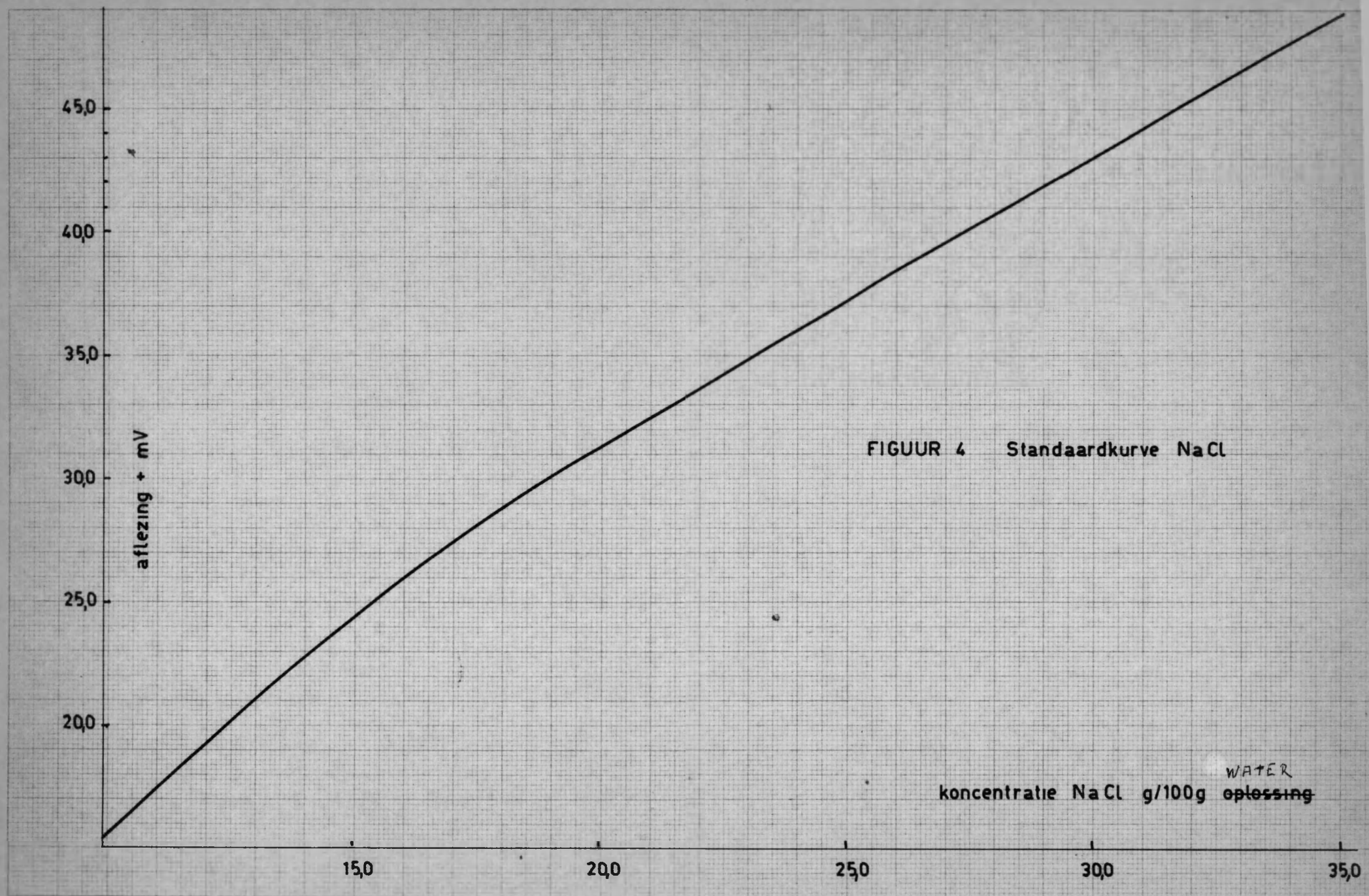
worden voor het concentratie interval van 2,0 tot 30,0 g/liter, op voorwaarde dat de waarnemingen bij de concentratie van 6,0 g/liter geëlimineerd worden. De aldus bekomen gekombineerde standaardafwijking blijkt gelijk te zijn aan 0,65 mV en steunt op 120 vrijheidsgraden.

Tabel 6. - Toepassing van de Hartley test op de standaardafwijkingen in het lage concentratiegebied.

Koncentratie interval	Uitgescha- keld	$S^2_{\max} :$ $S^2_{\min}$	k	$\chi$	5 %	1 %
0,4 - 30,0	-	1.255,0	11	15	5,77	7,8
1,0 - 30,0	-	367,5	10	15	5,59	7,5
1,0 - 30,0	6,0	8,74	9	15	5,40	7,3
2,0 - 30,0	-	18,43	9	15	5,40	7,3
2,0 - 30,0	-,0	4,38	8	15	5,19	7,1
k	aantal reeksen waarnemingen					
$\chi$	aantal vrijheidsgraden per reeks					
5 %	theoretische waarde met 5 % overschrijdingskans					
1 %	theoretische waarde met 1 % overschrijdingskans					

Bij het uitvoeren van analyses in dubbel kan tot een verschil in samenstelling besloten worden op basis van 95 % betrouwbaarheid wanneer de gemiddelden van de aflezingen een verschil vertonen van 1,29 mV. Wanneer dit verschil vergeleken wordt met de standaardkurve uit figuur 3, dan blijkt dit overeen te stemmen met een verschil in concentratie aan natriumchloride van 3,0 tot 6,0 %.

Er dient op gewezen te worden dat het gebruik van standaarden met een weinig uiteenlopende concentratie en zo gekozen, dat zij de concentratie van de proefoplossing omvatten,





de nauwkeurigheid kan opdrijven. Om deze techniek toe te passen is het noodzakelijk dat het verband tussen de potentiaal en de concentratie weergegeven wordt door een rechte lijn in het onderzochte interval. Voor het laagste concentratie interval en voor het interval van 10,0 tot 20,0 g/100 g <sup>WATER</sup> oplossing wordt een dergelijke rechte gevonden op semi-logaritmisch papier. Wanneer de gegevens uit tabel 4 echter in een lineair assenstelsel uitgezet worden, dan wordt een rechte gevonden voor het interval 20,0 tot 35,0 g/100 g <sup>WATER</sup> oplossing. Dit blijkt duidelijk uit figuur 4.

#### 4.5 Invloed van de indompelduur.

-----

Bij het uitvoeren van de analyses werden steeds drie aflezingen verricht, en wel na een indompelduur van nul, vijf en tien minuten. Deze drie reeksen waarnemingen kunnen beschouwd worden als afkomstig van één basistechniek met twee verschillende modifikaties. De bekomen individuele resultaten voor de analyse van oplossingen met een concentratie van 8,0 g natriumchloride per liter worden weergegeven in tabel 7.

Tabel 7. - Invloed van de indompelduur.

Nr	Aflezing in mV na een indompelduur van			Monstertaal
	0,0'	5,0'	10,0'	
1	39,1	39,0	37,4	115,5
2	39,0	39,1	38,0	116,1
3	38,9	38,9	37,1	114,9
4	39,4	39,0	37,5	115,9
5	39,1	39,0	38,0	116,1
6	38,5	39,0	37,2	114,7
7	39,0	39,0	38,0	116,0
8	39,0	38,4	37,8	115,2
9	39,1	38,0	38,1	115,2
10	41,0	38,0	38,6	117,6
11	41,0	37,9	39,0	117,9
12	41,0	38,2	39,0	118,2
13	42,0	38,5	39,0	119,5
14	41,0	37,9	38,6	117,5
15	40,1	37,5	39,0	116,6
16	40,0	38,0	39,0	117,0
Som	637,2	615,4	611,3	1.863,9

Wanneer op deze resultaten een variantie analyse wordt toegepast, dan blijkt de F waarde 19,01 te bedragen. De theoretische F waarde met 2 en 30 vrijheidsgraden en met 5 % of 1 % overschrijdingskans is respektievelijk gelijk aan 3,32 of 5,39.

De veronderstelling dat er geen verschil bestaat tussen de basistechniek met nul minuten indompelduur en de twee modifikaties met respektievelijk vijf en tien minuten indompelduur wordt dan ook verworpen. Wanneer de reeksen met vijf en tien minuten indompelduur onderling vergeleken worden met behulp van de Student test, vindt men een waarde voor  $t = 1,144$ , waar de theoretische waarde met 30 vrijheidsgraden en 5 % over-

schrijdingskans gelijk is aan 2,042. De veronderstelling, dat er geen verschil bestaat tussen de aanduiding na een indompelduur van vijf minuten en deze na een indompelduur van tien minuten, wordt dan ook niet verworpen.

### 5. Besluit.

Aan de hand van de bekomen resultaten is het duidelijk, dat de pCl techniek gebruikt kan worden voor de dosering van de chloriden, in het bijzonder van keukenzout, in oplossingen met een lage en met een hoge concentratie. De nauwkeurigheid bij gebruik van een standaardkurve is evenwel niet bijzonder goed. Deze techniek zou zich bij uitstek kunnen lenen voor het registrerend volgen van de concentratie aan chloriden in oplossingen met een pH waarde lager dan 6,0.

Als bijzonderste nadelen kunnen aangestipt worden het geringe potentiaalverschil voor redelijke concentratieverschillen, de betrekkelijk lange duur vooraleer een stabiele potentiaal opgebouwd wordt en de begrenzing door de pH waarde in een uiterst interessant meetgebied voor bepaalde types van gebruikte pekels.

Het geringe potentiaalverschil voor een verval van bv. 250 tot 200 g natriumchloride per liter heeft voor gevolg dat het aanwenden van deze methode voor het volgen van het zoutgehalte onder industriële voorwaarden een zeer gevoelig meetinstrument vereist zal zijn. De betrekkelijk lange duur van de potentiaalinstelling speelt slechts een belangrijke rol voor laboratorium analyses of bij het volgen van chloridenconcentraties die aan ~~een~~ **enelle** ~~variatio~~ **variatio** onderhevig zijn. Bij het zouten in voorbehandelingsbaden gebeuren de veranderingen echter geleidelijk. De begrenzing door de pH waarde is echter momenteel de grootste eventueel te overwinnen hinderpaal. Gewone zoutoplossingen hebben een pH waarde begrepen tussen 5,2 en 5,5, maar gedurende het pekelen worden allerlei visbestanddelen uitgeloogd. Voor het ogenblik is niet onderzocht in welke richting de opgeloste

bestanddelen de pH van de pekels beïnvloeden. Bij een te sterke evolutie in de richting van de hogere pH waarden is het wel mogelijk op het laboratorium om gebruik te maken van een eenvoudige aanzuurtechniek, maar de verwezenlijking van de continue meting stelt onder die omstandigheden heel wat problemen.

## 6. Samenvatting.

Een onderzoek werd ingesteld om de pCl techniek aan te wenden voor de rechtstreekse meting van het chloride gehalte. Er werd gebruik gemaakt van een Radiometer 22 pH meter uitgerust met een Scale Expander. Als indikator elektrode werd een zilver-zilverchloride elektrode aangewend.

De proeven toonden aan dat bij gebruik van een verzadigde kalomel elektrode als referentie de spreiding van de bekomen resultaten merkkelijk gunstiger was dan bij gebruik van een verzadigde mercuri-mercurosulfaat, elektrode. De oplossingen werden gemaakt met gedeïoniseerd water en voorafgaandelijk bij 150° C gedroogd natriumchloride p.a. De pH van de te onderzoeken oplossingen werd lager gehouden dan pH 6,0 en de toevoeging van één druppel gekoncentreerd zwavelzuur aan ongeveer 50 ml oplossing bleek geen invloed te hebben op de nauwkeurigheid van de meting.

Een indompelduur van vijf minuten was voldoende om tot een stabiele aflezing te komen.

Twee meetbereiken werden onderzocht. De lage concentraties varieerden van 0,4 tot 30,0 g natriumchloride per liter. Het gebied van de hoge concentraties omvatte het interval van 10,0 tot 35,0 g/100 g <sup>water</sup> oplossing. Bij het uitvoeren van dubbelproeven viel een verschil in samenstelling van 3 tot 6 % met 95 % betrouwbaarheid aan te tonen. Een gekombineerde standaardafwijking op de aflezing kon bepaald worden voor het interval 2,0 tot 30,0 g/liter. Deze waarde bleek 0,65 mV te bedragen en steunde op 120 vrijheidsgraden. In het gebied van de hoge concentraties bleek de gekombineerde standaardafwijking op de af-

lezing 0,57 mV te bedragen en steunde op 90 vrijheidsgraden.

Deze methode lijkt aangewezen wanneer een snelle analyse met een niet al te hoge nauwkeurigheid vereist is, of waar een kontinu volgen van de samenstelling van zure chloride oplossingen gevraagd wordt.

November 1964.

7. Literatuur.

1. VOGEL, A.I. - Quantitative Inorganic Analysis, London, Longmans, Third Ed., 1961, blz. 266.
2. VOGEL, A.I. - Ibidem, blz. 259.
3. KOLTHOFF, T.M., ELVING, P.J. & SANDELL, E.B.  
- Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Volume 7, N.Y., Interscience Publishers, 1963, blz. 402.
4. FLETCHER, K.- Measuring Salinity in Coastal Waters. British Communications & Electronics. 1962, July issue.
5. KOLTHOFF, I.M., ELVING, P.J. & SANDELL, E.B.  
- Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Volume 7, N.Y., Interscience Publishers, 1963, blz. 377.
6. STRIVENS, T.A. - Determination of Chlorides. Handbooks of Electroanalytical Methods, W.G. PYE & Co. Ltd, blz. 13.
7. MEITENS, L. - Handbook of Analytical Chemistry, N.Y. McGraw-Hill Book Company, First Ed, 1963, blz. 1-9.
8. MEITENS, L. - Ibidem, blz. 5-12.
9. BECKMAN BULLETIN 7017 - Specific Ion Electrodes, Beckman Instruments, Inc., Fullerton, California.



